



Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas- CFM
Departamento de Química
Laboratório de Catalise Biomimética

Hexabromoacetona na Preparação de Tribromoacetatos

Aluna: Rosane Kolling
Orientador: Prof. Dr. César Zucco
Florianópolis-SC
2006

Rosane Kolling

Hexabromoacetona na Preparação de Tribromoacetatos

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à disciplina QMC 5510
–Estágio Supervisionado, do Curso
de Graduação em Química, da
Universidade Federal de Santa
Catarina, desenvolvido no semestre
de 2006.2.

Orientador: Prof. Dr. César Zucco

Florianópolis- SC
2006

Ao meu pai Cláudio, à minha mãe
Riquilde e aos meus irmãos
Adriano, Joari, Vanderlei, Rita,
Claudi, Benno e Lucas pelo amor
e pelo carinho, que serviram de
base para eu chegar até aqui.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. César Zucco pelos ensinamentos repassados.

Aos amigos de laboratório Fabrício, Rafael, Juan, Andréia, Deise, Caio, Mariana, Dayany, Jair e Geórgia.

Gesser, Josiel e Fabrício pelos ensinamentos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Ao meu namorado Rodrigo, que mesmo sem entender me ouvia falar da hexabromoacetona, pela sua atenção, carinho, amor e paciência.

À minha quase vó Alori, que deixou saudades.

Aos amigos de turma Luana, Eric, Tiago Pacheco, Tiago Artur, Fernando, Eduard, Ludmila, Carolina, Débora, Samuel e Klaiani pela amizade.

Ao Eduardo Pinheiro pelo uso do bico de bunsen.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSC pelos conhecimentos repassados, que fizeram com que eu chegasse até aqui.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Sumário	
Abreviaturas.....	6
Resumo.....	7
1. Introdução.....	8
1.1 O grupo carbonila	8
1.2 Hexabromoacetona (HBA).....	9
1.3 Hexacloroacetona.....	11
2. Justificativas e objetivos do trabalho.....	12
2.1 Justificativa.....	12
2.2 Objetivos.....	12
Parte experimental.....	13
3.1 Reagentes.....	13
3.2 Equipamentos.....	13
3.3 Secagem de reagentes:.....	14
4.3.1 Secagem do acetato de Sódio.....	14
4.3.2 Secagem dos álcoois	14
3.4 Preparação da hexabromoacetona	15
3.5 Procedimento geral para a preparação dos tribromoacetatos de alquila.....	16
Resultados e discussão.....	18
4.1 Preparação e caracterização da HBA.....	18
4.2 Reações da HBA com metanol, etanol <i>n</i> -propanol, <i>n</i> -butanol, <i>n</i> -pentanol.e álcool iso-amílico.....	20
4.2.2 Caracterização dos produtos.....	21
Conclusões.....	23
Referencias bibliográficas.....	24
Anexos.....	24

Abreviaturas

HBA.....	hexabromoacetona
HCA.....	hexacloroacetona
DMF.....	dimetilformamida
CDCl_3	clorofórmio deuterado
IV.....	infra vermelho
RMN ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono
CCD.....	cromatografia de camada delgada

Resumo

No presente trabalho, a hexabromoacetona foi preparada, caracterizada e testada como agente tribromoacetilante de álcoois.

Foram utilizados nove álcoois. Desses, seis primários menos impedidos estericamente formaram os produtos esperados. As reações com os outros três álcoois, primários com impedimento estérico e secundários, consumiram o reagente, mas não formaram o produto esperado.

As reações foram realizadas misturando-se um equivalente de hexabromoacetona, HBA, 1,2 do álcool e 1,0 de DMF, e aquecidas a 60°C, por 10 a 20 horas, dependendo do álcool. Após esse tempo, foi feita extração com hexano e água para remoção da DMF, seguida de destilação, sob pressão reduzida, em um destilador horizontal “kugelhor”.

Os produtos foram obtidos na forma de óleos incolores, com rendimentos entre 45% e 57%, e a sua caracterização foi realizada pelas técnicas convencionais (IV, RMN de ^1H e C^{13}).

As vantagens da utilização deste método de bromoacetilação é a facilidade de manipulação do reagente HBA, que é um sólido não higroscópico.

Palavras-chaves: hexabromoacetona, agente tribromoacetilante, tribromoacetatos.

Introdução

1.1 O grupo carbonila.

O efeito mais importante da polaridade do grupo carbonila é sobre a reatividade química da ligação dupla C=O, onde o átomo de carbono assume uma densidade de carga positiva, comportando-se como um eletrófilo (ácido de Lewis), tendendo a reagir com nucleófilos. Por outro lado, o átomo de oxigênio possui densidade eletrônica negativa e é, portanto, um nucleófilo (base de Lewis), podendo reagir, assim, com eletrófilos¹.

Devido às características eletrônicas dos grupos funcionais que estão ligados ao carbono carbonílico, a reatividade de cada função química (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e seus derivados, etc.) será bastante variada.

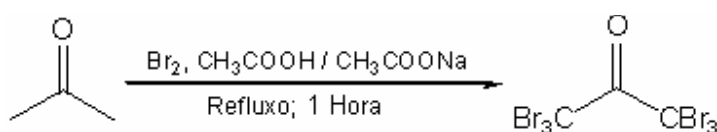
A aplicação sintética da carbonila é extremamente ampla devido à quantidade e tipos de reações que cada grupo funcional pode estar sujeito.

Durante a síntese de moléculas complexas muitas vezes ocorre que um dos grupos funcionais presentes pode interferir na reação de outro grupo. Quando acontece este tipo de incompatibilidade, algumas vezes é possível solucionar o problema protegendo os grupos funcionais interferentes¹ com grupos protetores (para bloquear reações indesejadas em uma determinada etapa). Normalmente, um grupo protetor é removido em etapas posteriores. O uso desta estratégia sintética introduz, no mínimo, duas etapas a mais na síntese e, portanto, seu uso deve ser evitado. Um grupo protetor para ser considerado ideal deve ser estável frente a várias condições experimentais e de fácil remoção em condições brandas². Compostos carbonilados, como ácidos, ésteres e anidridos, frequentemente, são utilizados como grupos protetores.

A grande parte das moléculas biologicamente importantes possui grupos carbonílicos, da mesma forma que os agentes farmacêuticos e muitos compostos sintéticos que fazem parte do nosso dia-dia¹. Exemplos interessantes estão nas interações de grupos polares, e/ou doadores de ligação de hidrogênio, com outros localizados no sítio ativo de enzimas ou nos receptores biológicos encontrados nas membranas celulares³.

1.2 Hexabromoacetona (HBA)

A HBA (1) é uma carbonila ligada a dois grupos tribromometano. A HBA é um sólido de cor branca, não disponível comercialmente, que pode ser preparado pelo método de Gilbert⁴, a partir da reação entre acetona e bromo líquido em uma solução de ácido acético/acetato de sódio (Esquema 1).

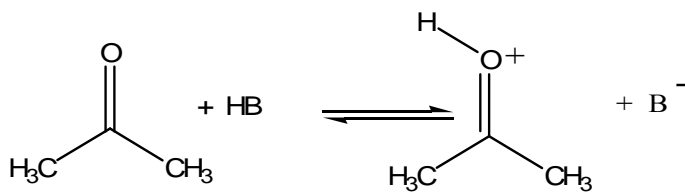


Esquema 1: síntese da hexabromoacetona

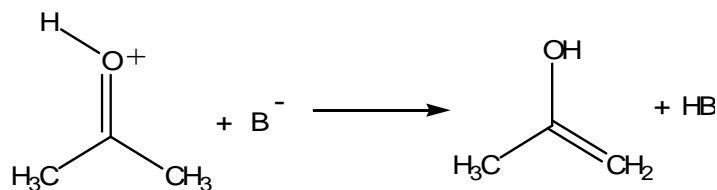
A bromação da acetona ocorre por um mecanismo via enol, catalisado por ácido, conforme apresentado no esquema 2, que se repete seis vezes. A etapa 2 é consequência do caráter ácido dos hidrogênios α à carbonila, cuja força diretriz leva à formação da espécie enólica.

Assim, na presença de ácido a bromação ocorre por meio da lenta formação de um enol, seguida de rápida reação do enol com o bromo. Na acetona ocorre a bromação múltipla, devido ao fato de que após cada bromação os hidrogênios remanescentes se tornam mais ácidos, resultando na hexabromação⁵.

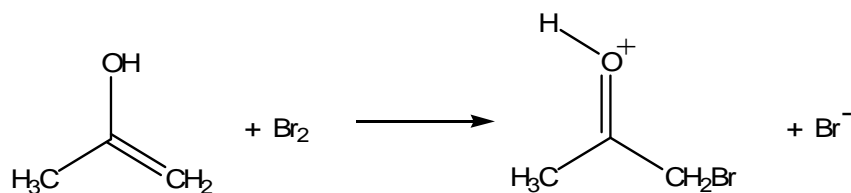
Etapa 1 (rápida):



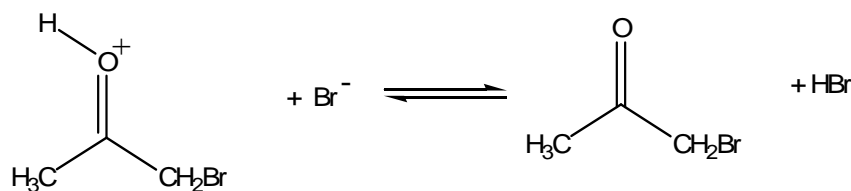
Etapa 2 (lenta):



Etapa 3 (rápida):



Etapa 4 (rápida):



Esquema 2: Mecanismo de bromação da acetona.

Existe um grande número de evidências que suportam o mecanismo apresentado no esquema 2. A velocidade de halogenação é independente da identidade do halogênio. A cloração, a bromação e a iodação de uma dada cetona ocorrem na mesma velocidade, indicando que a mesma etapa limitante está envolvida e que o halogênio não participa desta etapa¹.

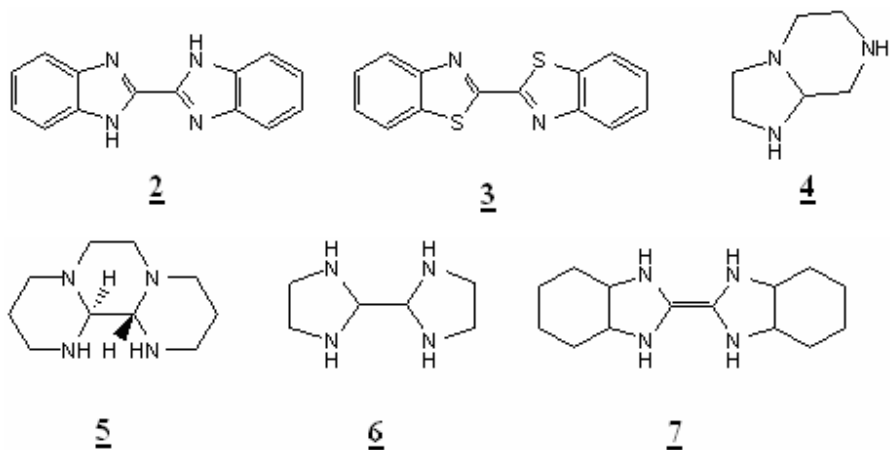
A halogenação catalisada por ácido é de cinética de segunda ordem e segue a seguinte lei: velocidade da reação = k [cetona] [HB]. Ou seja, a velocidade de halogenação depende apenas das concentrações da cetona e do ácido, sendo independente da concentração de halogênio¹.

As reações de HBA com nucleófilos, em geral, praticamente não encontradas na literatura. Todavia, as reações com aminas, em clorofórmio, formam as respectivas tribromoacetamidas com rendimentos entre 79 e 90 %⁶.

1.3 Hexacloroacetona (HCA):

A HCA é um líquido disponível comercialmente, e que já foi extensamente pesquisada. A reação da HCA com aminas⁷ e com álcoois simples⁸, especialmente na presença de solventes captadores de prótons, tais como o dimetilsulfóxido, piridina, e dimetilformamida (DMF), em temperatura ambiente, resultam na rápida formação de tricloroacetamidas e tricloroacetatos correspondentes, além do subproduto clorofórmio.

Dall'Oglio⁹ realizou, no laboratório de catálise mecanismos de reações, da UFSC, um estudo aprofundado das reações envolvendo a HCA. Nas reações com diaminas, foram obtidas as respectivas diamidas, além de uréias cíclicas, metodologia esta útil para substituir a utilização do tóxico fosgênio⁹. Todavia, alguns dos compostos sintetizados, surpreendentemente, apresentavam ausência de carbonila. Foram obtidos, por exemplo, os heterociclos: 2,2'-bisbenzoimidazol, 2, e 2,2'-bisbenzotiazol, 3, através das reações da HCA com 1,2-fenilenodiamina e *o*-amintiofenol, respectivamente; 1,4,7-triazabicilo[4,3,0]nonano, 4, e 1,4,8,11-tetraza-triciclo[4,2,4,0]tetradecano, 5, a partir das reações com tri- e tetraminas alifáticas; 2,2'-bisimidazolina, 6, 2,2'-bis (4,5-ciclohexano)-2-imidazolidineno, 7, e outros^{9,10}, especialmente quando as reações foram conduzidas sob energia de ultra-som.



2. Justificativas e objetivos do trabalho

2.1 Justificativas:

O baixo número de trabalhos na literatura envolvendo a HBA, aliado ao fato de que os estudos de nosso grupo de pesquisa terem rendido bons resultados com as reações envolvendo o análogo HCA e diferentes nucleófilos⁹, justificam os esforços para a pesquisa envolvendo as reações da HBA.

2.2 Objetivos

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar a HBA com o intuito de verificar seu comportamento como agente tribromoacetilante de álcoois. Para isso, serão preparados e caracterizados produtos das reações entre HBA e diferentes álcoois, para obter-se os respectivos tribromoacetatos de alquila.

Parte Experimental

3.1 Reagentes

- Acetona (HPLC), (Sigma-Aldrich)
- Bromo líquido (Riedel)
- Ácido acético glacial (Vetec)
- Acetato de sódio (Nuclear)
- Álcoois: metanol (F. Maia), etanol (F.Maia), *n*-propanol (F. Maia), *n*-butanol (Backer), *n*-pentanol (F. Maia) e álcool *iso*-amílico (F.Maia).
- Hexano (Nuclear)
- Dimetilformamida –DMF(Sigma)
- Clorofórmio deuterado (Cambridge Isotope Laboratories-INC)

3.2 Equipamentos:

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a síntese e purificação dos compostos:

- Aparelho de ponto de fusão Microquímica MQAPF-301
- Balança Boeckel P11 5
- Bomba de vácuo Primar
- Rotavapor Büchi RE 111
- Destilador horizontal (kugelhor) Aldrich

As técnicas de análises utilizadas para identificação dos compostos foram as seguintes:

Espectroscopia de IV: os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, FTIR 16 PC, e as amostras foram analisadas em pastilhas de KBr.

Espectroscopia de RMN (ressonância magnética nuclear): os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos de um espectrômetro Mercury-400BB, com TMS como padrão interno e CDCl_3 como solvente.

3.3 Secagem de Reagentes:

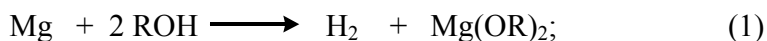
Para a síntese da hexabromoacetona foi necessária a secagem do acetato de sódio e para as reações de tribromoacetilação a dos álcoois. Ambas seguiram metodologias descritas na literatura^{11,12}.

3.3.1 Secagem do Acetato de Sódio¹¹.

Em um cadinho de porcelana, foram adicionados 30,0g (0,366 mol) de acetato de sódio. Aqueceu-se, em bico de bunsen, até que toda a água fosse evaporada e o acetato de sódio fundisse. Tomou-se o cuidado para que o sólido não atingisse temperaturas muito altas, pois decomposição poderia ocorrer. Deixou-se solidificar o sal fundido e, ainda quente, foi pulverizado e colocado, em seguida, em um balão com ácido acético glacial para a síntese da HBA.

3.3.2 Secagem dos álcoois¹².

O método utilizado foi por tratamento de magnésio ativado por iodo¹². As reações envolvidas neste procedimento são:



A reação 1 se processa rapidamente, contanto que o magnésio tenha sido ativado pelo iodo. O magnésio é ativado provavelmente pela formação do complexo MgI_2 , bastante solúvel em álcoois¹³. Na reação seguinte, é gerado hidróxido de magnésio altamente insolúvel.

A um balão de 100 mL, ajustado a um condensador com um tubo dessecador (contendo cloreto de cálcio anidro entre tampões de lã de vidro) foram adicionados 0,28 g de magnésio e 0,027 g de iodo, seguidos de 5 mL do álcool. A mistura foi aquecida até

que o iodo fosse consumido, e adicionou-se, então, 50,0 mL do álcool . A mistura foi refluxada durante 30 minutos, sendo o álcool destilado, posteriormente, por destilação fracionada.

3.4 Preparação da Hexabromoacetona (HBA)

Em um balão de 500 mL, foram adicionados 27 g (0,3294 mol) de acetato de sódio anidro e 75,0 mL (1,31 mol) de ácido acético glacial. Aqueceu-se a mistura até 90 °C, quando ocorre total solubilização do sal. Resfriou-se a solução a 58 °C, adicionaram-se 3,5 mL (0,047 mol) de acetona seca e 20 mL (0,389 mol) de bromo, lentamente por meio de um funil de adição. O sistema foi mantido, então, em refluxo, por 1 hora, entre 90-95 °C. Após o resfriamento da mistura reacional, foram adicionados 500 mL de água. Filtrou-se o precipitado da solução resultante e, em seguida, procedeu-se a recristalização em hexano, quando foram obtidos cristais brancos. O rendimento foi de 62 %.

Caracterização:

IV (KBr), cm^{-1} : 1728; 1763; 557.

RMN ^{13}C (CDCl_3), ppm: 171,9; 22,9.

p.f.: 108°C (lit. 107 - 109°C)⁶.

A estrutura tridimensional foi determinada por cristalografia de raio-x. A tabela com os dados cristalinos e de refinamento está no anexo1.

3.5 Procedimento geral para a preparação dos tribromoacetatos de alquila

A um balão de 20 mL foram adicionados 0,0067 mol (1,2 equivalentes) dos respectivos álcoois e 0,43 mL de DMF (0,0056 mol; 1,0 equivalentes). Após adição de 3,0 g (0,0056 mol; 1,0 equivalente) de HBA, a solução foi agitada a 60 °C, por 10-20 h. O consumo total da HBA foi verificado por CCD, utilizando-se sílica como fase estacionária e hexano como fase móvel .Os produtos foram purificados por destilação à

pressão reduzida em um destilador horizontal (kugelhor), resultando na obtenção de óleos transparentes, com rendimentos de 45% a 57%

Caracterização dos tribromoacetatos de alquila:

*Tribromoacetato de metila, **8**:*

IV (KBr), cm^{-1} : 2955; 1751; 610.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 4,01 (s, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm): 28,56; 56,28; 163,0.

Rendimento: 49 %.

*Tribromoacetato de etila **9**:*

IV (KBr), cm^{-1} : 609; 756; 1749; 2983.

RMN de ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 4.44 (q, 2H, $J=7,2$ Hz), 1.41 (t, 3H, $J=7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm): 13,95; 29,7; 66,0; 162,37.

Rendimento: 47%.

*Tribromoacetato de n-propila **10**:*

RMN de ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 4,308(t, 2H, $J=6,4$ Hz); 1,771(m, 2H); 1,016(t, 3H, $J=7,4\text{Hz}$).

RMN de ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm): 10,479; 21,959; 29,764; 71,330; 162,390

Rendimento: 59 %.

*Tribromoacetato de n-butila, **11**.*

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0,971 (t, 3H, $J=6,4$ Hz); 1,465 (m, 2H); 1,748 (m, 2H); 4,367 (t, 2H, $J=7,4$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm): 13,856; 19,154; 29,764; 30,458; 69,699; 162,413.

Rendimento: 57%.

Tribromoacetato de n-pentila **12**

IV (KBr), cm^{-1} : 2957; 1751; 610, 758.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 4,355(t, 2H, $J=6,6$ Hz); 1,768(m, 2H); 1,395 (m, 4H); 0,919 (t, 3H, $J=7,0$ Hz).

Rendimento: 48%.

Tribromoacetato de iso-amila **13**:

IV (KBr), cm^{-1} : 2958; 1752; 610, 759.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 4,391(t, 2H, $J=6,6$ Hz); 1,792(m, 1H); 1,664(m, 2H); 0,971(s, 6H, $J=6,8$ Hz).

Rendimento: 45%

Resultados e Discussões

4.1 Preparação e caracterização da HBA

Após a reação da acetona com bromo líquido em uma solução de acetato de sódio/ácido acético (Esquema 1) foi obtido um sólido branco, solúvel em clorofórmio, caracterizado como HBA. O rendimento, em média, foi de 62 %, abaixo do valor indicado na literatura⁴, de 80 %.

O espectro de infravermelho (espectro 1) da HBA não apresenta sinais relativos aos hidrogênios. São observadas três bandas características, sendo a da carbonila, em 1728 cm^{-1} , uma banda intensa. As outras bandas são referentes às ligações entre bromo e carbono e se localizam em 763 cm^{-1} e 557 cm^{-1} .

O espectro de RMN de ^1H da HBA (anexo 2, espectro 2) também não apresenta sinal algum, confirmando a substituição de todos os hidrogênios da acetona por bromo, *i.e.*, ocorreu a hexabromação (hidrogênios da acetona não bromada, s, 2,17 ppm).

O espectro RMN de carbono apresenta dois sinais, sendo um correspondente à carbonila, em 173,4 ppm, (carbonila da acetona aparece em 207,07 ppm) e o outro em 24,4 ppm, correspondente aos dois carbonos bromados (CH_3 da acetona aparece em 30,92).

A HBA foi obtida na forma de monocristais possíveis de serem estudados por cristalografia de raio-x. A figura 1 apresenta um *Ortep* da HBA.

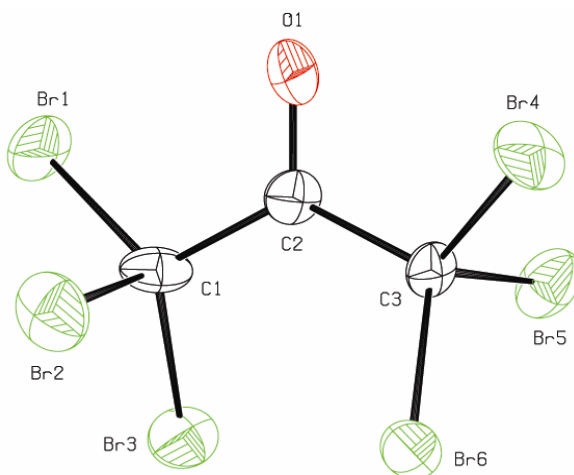


Figura 1 : Representação da estrutura molecular *Ortep* da HBA.

A tabela 1 apresenta os valores de comprimentos de ligação entre os átomos. A ligação C=O é a mais curta, como esperado, por ser uma ligação dupla, medindo 1,22(3) Å. As ligações C-C medem em média 1,53(3) Å, enquanto que as ligações C-Br medem entre 1,92(2) e 1,98(2) Å e são mais longas, (C-Br de haleto de alquila (1,94 Å)) devido ao raio atômico do bromo.

Tabela 1: Comprimento das ligações na HBA

Tipo de ligação	Comprimento(Å)	Tipo de ligação	Comprimento(Å)
C-Br	1,92(2)	C- C	1,52(3)
C-Br	1,93(2)	C-Br	1,95(2)
C-Br	1,98(2)	C-Br	1,945(18)
C-O	1,22(3)	C-Br	1,926(19)
C-C	1,53(3)		

A tabela 2 apresenta os ângulos das ligações Br-C-Br variando de 105,9(9) a 109,8(10)°, podendo ser considerados típicos de hibridização sp^3 . Já os ângulos C-C-Br variam de 104,6(14) a 117,1(13)° e esta diferença pode estar relacionada com o empacotamento do sólido ou à repulsão estérica. As ligações C-C-C e C=O possuem ângulos variando de 124,7(17)° e 117,1(13)°, respectivamente, confirmando o caráter sp^2 da carbonila.

Tabela 2: Ângulos das ligações da HBA .

Tipo das ligações	Angulo °	Tipo das ligações	Angulo °
C-C-Br	110,2(13)	C-C-C	124,7(17)
C-C-Br	116,1(16)	C-C-Br	105,6(12)
Br-C-Br	108,0(11)	C-C-Br	117,1(13)
C-C-Br	104,6(14)	Br-C-Br	109,8(10)
Br-C-Br	108,5(12)	C-C-Br	109,0(13)
Br-C-Br	109,2(9)	Br-C-Br	109,3(9)
O-C-C	118,1(19)	Br-C-Br	105,9(9)
O-C-C	117,2(19)		

A figura 2 apresenta o empacotamento na rede cristalina da HBA. O cristal não apresenta *habitus* cristalino definido e se caracteriza pela maciez, o que é concordante com o empacotamento da estrutura na qual se observa que as moléculas estão unidas somente pela atuação das forças de Van Der Waals.

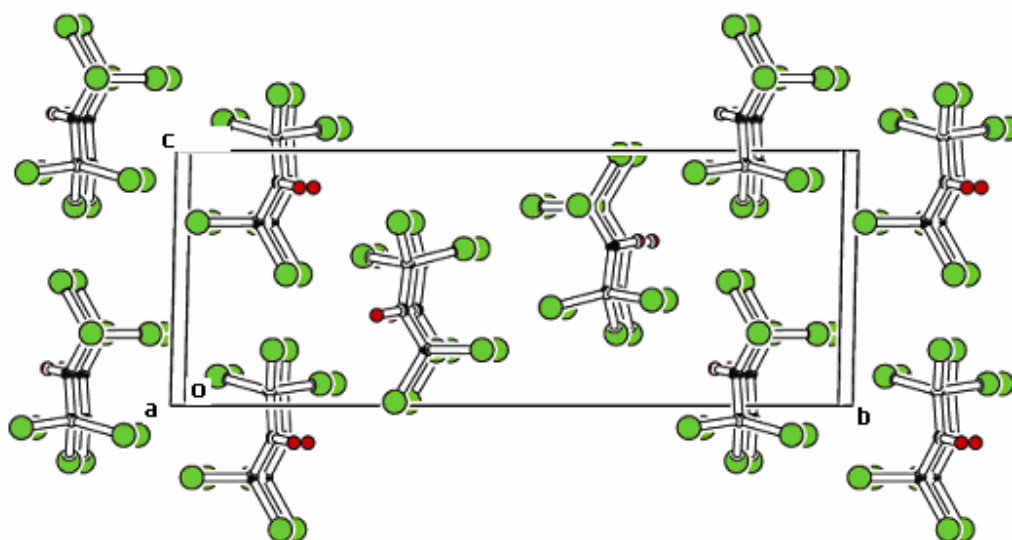
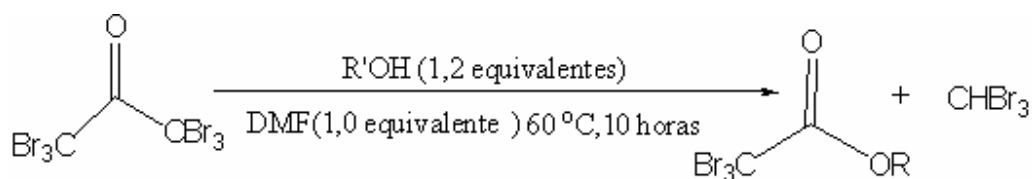


Figura 2. Empacotamento na rede cristalina da HBA.

Através da figura 2 mostra-se que as moléculas de HBA estão perfeitamente empilhadas na direção do eixo cristalográfico a.

4.2 Reações da HBA com metanol, etanol *n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol e álcool isoamílico.

Após a obtenção do reagente de partida (HBA), começou-se o estudo das reações de alcoólise, sendo o metanol o primeiro álcool utilizado. Após 10-20 horas de reação, um óleo escuro foi obtido e a primeira tentativa de isolamento do produto foi por coluna cromatográfica, mas este método foi substituído pela destilação horizontal, à pressão reduzida (kugelhor), por ser um método mais eficiente e barato. O método foi aplicado a todas as reações. Os esquema 2 apresenta as reações para obtenção dos tribromoacetatos de alquila, que foram obtidos com rendimentos entre 45 e 57 %



ROH = metanol, 8; etanol, 9; *n*-propanol, 10;
 n-butanol, 11, *n*-pentanol, 12, álcool *iso*-amílico, 13;

Esquema 2: reação de alcoólise da hexabromoacetona.

Todas as reações de HBA com os alcoois formaram um subproduto, que apresentou certa dificuldade para ser isolado, mas está em fase de caracterização.

As reações da HBA com o álcool benzílico, um álcool primário, e com os alcoois secundários *iso*-propanol e cicloexanol não produziram os respectivos tribromoacetatos esperados. Todavia, foi verificado por CCD o consumo total da HBA e alguns produtos foram isolados e estão em fase de caracterização.

4.2.2 Caracterização dos produtos

Os tribromoacetatos foram obtidos na forma de um óleo incolor e foram caracterizados por IV e RMN de ^1H e ^{13}C .

Os espectros de IV mostram a banda de C=O bem intensa entre 1749 e 1752. Podem ser observadas, também, as bandas de C-H entre 2955 e 2983 cm^{-1} e as bandas referentes a C-O observadas entre 1221 e 1235 cm^{-1} . Há duas bandas referentes aos estiramentos C-Br: uma entre 609 e 610 cm^{-1} , e outra entre 756 e 759 cm^{-1} .

A análise de RMN ^1H mostrou os sinais das metilenas, CH_2 , próximos à carbonila, entre 4,31 e 4,44 ppm e os sinais relativos às metilas, CH_3 , entre 0,97 e 1,41 ppm, exceção à metila do tribromoacetato de metila que localiza-se em 4,01 ppm.

A análise de RMN de ^{13}C mostrou a carbonila deslocando-se entre 162,37 e 163,00 ppm e os carbonos tribromados entre 28,56 e 29,76 ppm. Os carbonos relativos aos grupos metila ficaram entre 10,48 e 13,95 ppm, com exceção do tribromoacetato de

metila que ficou em 56,28 ppm. As metilenas adjacentes ao oxigênio têm sinais entre 66,00 e 71,33 ppm. As metilenas situadas intermediariamente às cadeias carbônicas apresentam sinais entre 19,15 e 30,46 ppm. Os espectros de RMN de ^{13}C foram decisivos para a caracterização dos produtos obtidos, pois mostraram dois carbonos a mais nos ésteres obtidos do que nos álcoois de origem.

Conclusões

A HBA foi reparada e caracterizada por IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e cristalografia de raio-x.

As reações de alcoólise da hexabromoacetona formaram os respectivos ésteres com álcoois primários pouco impedidos estericamente, sendo que todos os produtos formados foram óleos incolores, com rendimentos entre 45 e 57 %; todavia, reações com álcoois primários mais impedidos ou secundários não produziram os produtos esperados, porém foi verificado por CCD o consumo do HBA.

Referências bibliográficas:

- 1- MCMURRY, J.; Química orgânica 6 ed., São Paulo, **2005**, pág. 664, 667, 814.
- 2-FERREIRA, F. V. SILVA, F.; Química Nova, **2001**, V24 n 6.
- 3-COSTA, P.; PILLI, R. ; PINHEIRO, S. ; VASCONCELLOS, M.; Substâncias Carboniladas e Derivados, 2003, Bookman, Porto Alegre, pg 15.
- 4- GILBERT, E.E.; *Tetrahedron*, **1969**, 25, 1801-1806.
- 5- SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B.; Química Orgânica 2; 7 ed; editora LTC- **2002** pag 51-53.
- 6- FILHO, J.S.; BRAGA, H.C.; DIAS, R.; MENEZES, F.G.; ZUCCO, C.; *Xiii Encontro de Química da Região Sul, Livro de resumos*, **2006**, QO-022.
- 7- BEW, C.; DE JOSHI, V. O.; GRAY, J.; KAYE, P. T.; MEAKINS, G. D.; J. C. S. Perkin T. I, **1982**, 945-948
- 8-FREEDLANDER, R.S.; BRYSON, T.A.; DUNLAP, R.B.; SCHUMAN, E.M.; LEWIS C. A. Jr; *J.Org.Chem.* **1981**, 46, pag. 3519-3521.
- 9- DALL'OGGIO, E. L., Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFSC, **2002**.
- 10- REZENDE, M.C.; DALL'OGGIO, E.V.; ZUCCO, C.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 (30), 5265-5268; REZENDE, M.C., MARQUES, C.A., DALL'OGGIO, E.V.; ZUCCO, C. **1997**, *Liebigs Ann.*, 925-929.
- 11- VOGEL, A.I.; FURNISS, B. S.; *Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry* 5 ed.; New York: Longmann Scientific & technical, 1989, pág. 340.
- 12- VOGEL, A. I.; *Análise orgânica qualitativa*, 3 ed., Rio de Janeiro, **1971**, pág. 184-187.
- 13- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Química Inorgânica*; São Paulo: livros técnicos e científicos, **1978**, pág. 241.

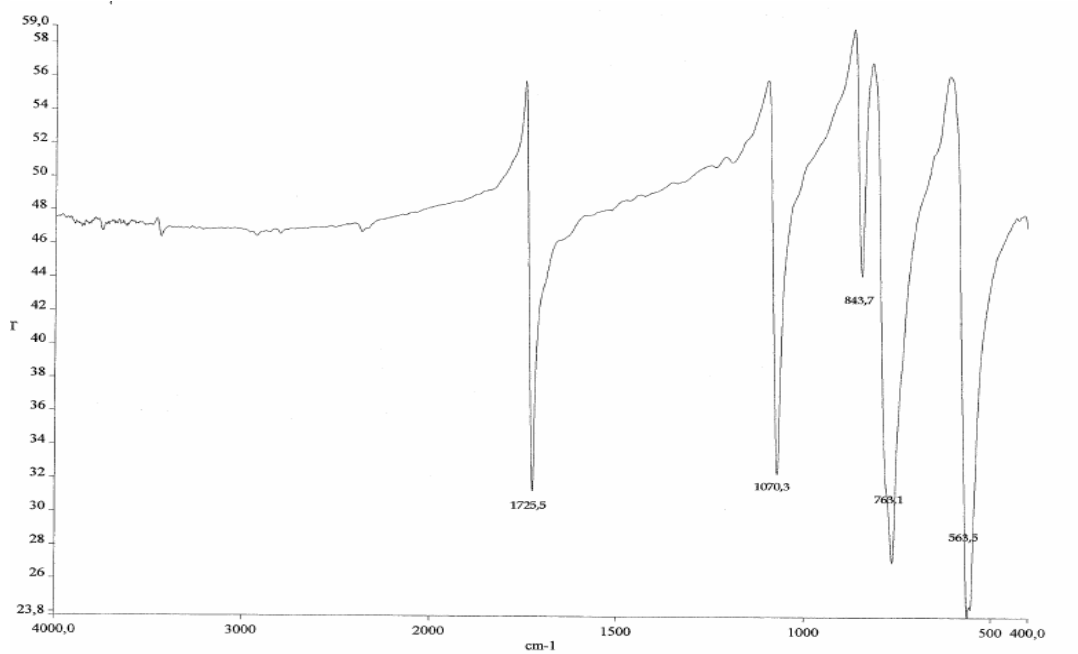
Anexos

Anexo 1:

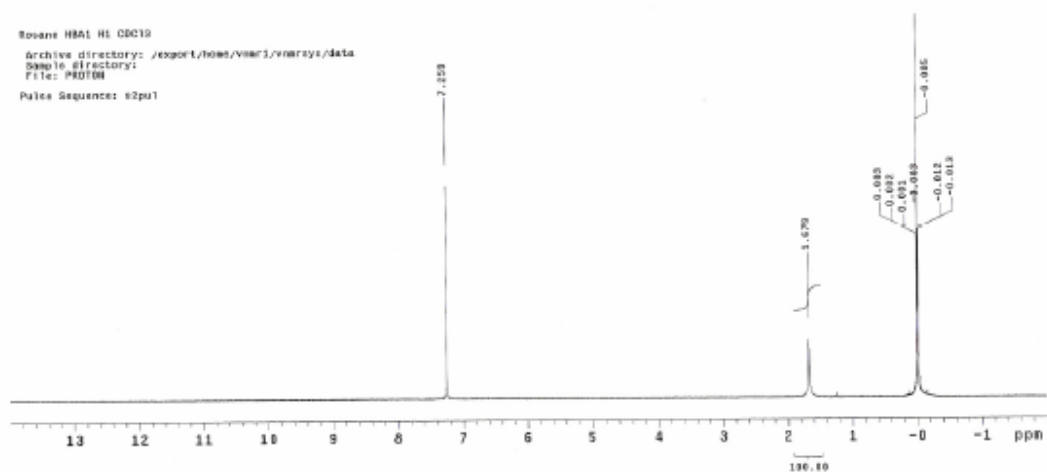
Tabela 3. Dados cristalinos e refinamentos para hexabromoacetona (HBA)

formula	C ₃ Br ₆ O
Massa molar(g.mol ⁻¹)	531.49
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclinico P 2 ₁ /n
a(Å)	6.292(7)
B(Å)	20.619(1)
B	107.88(1)°
C(Å)	8.242(1)
Volume (Å) ³	1017.6(11)
Z, Densidade calculada g.cm ⁻¹	4/3,469
Coeficiente de absorção	23.611 mm ⁻¹
F(000)	944
Dimensões do cristal (mm)	0.33 x 0.33 x 0.10
Reflexões coletadas /únicas	1908
Correção de absorção	Psi-scan
Máx. e min. de transmissão	0.101 e 0.015
Intervalo de θ (coleta)(°)	1.98 para 24.98°.
Método de refinamento	Mínimo-quadrados/matriz completa em F ²
Número de parâmetros refinados	92
Goof	0.958
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0986; wR2 = 0,2309
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1876; wR2 = 0,2574
Densidade eletrônica residual (e.Å ³)	1.943 e -2.719
Coeficiente de extinção	0.013(2)

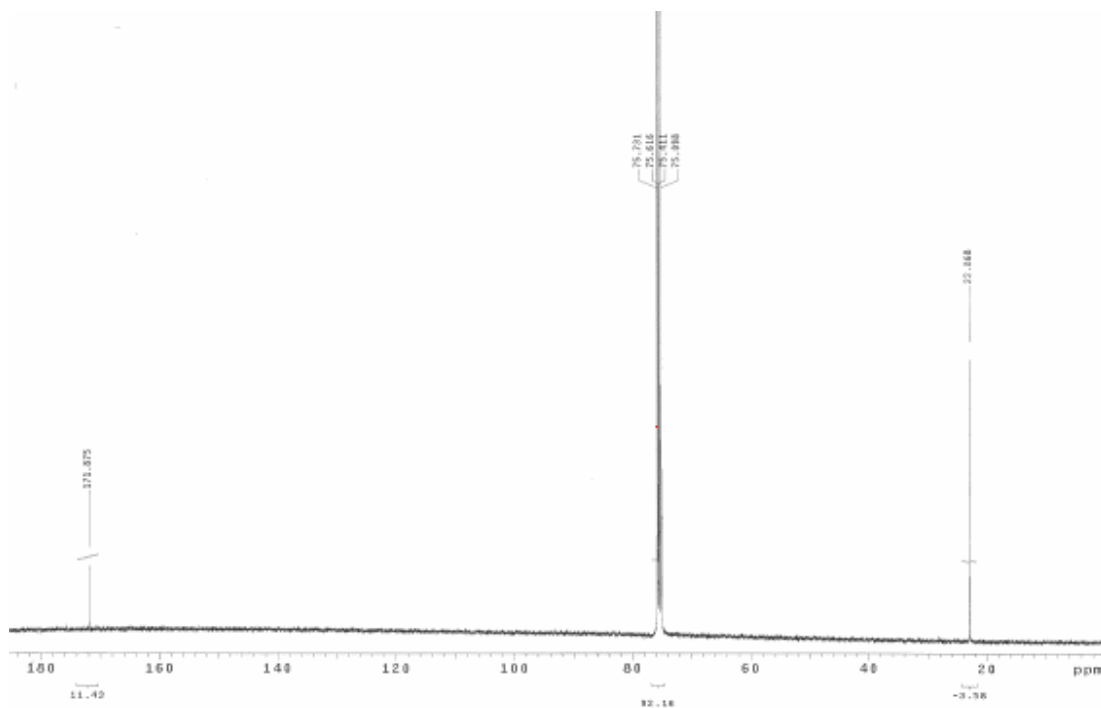
Anexo 2



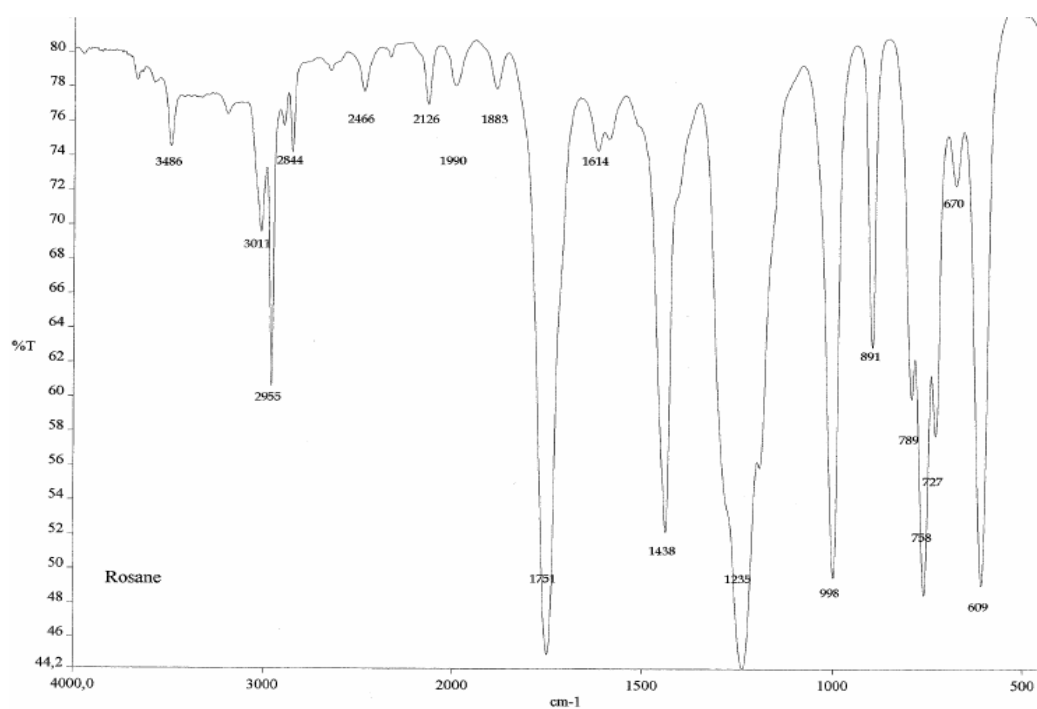
Espectro1: Espectro de IV(pastilha de KBr) hexabromoacetona.



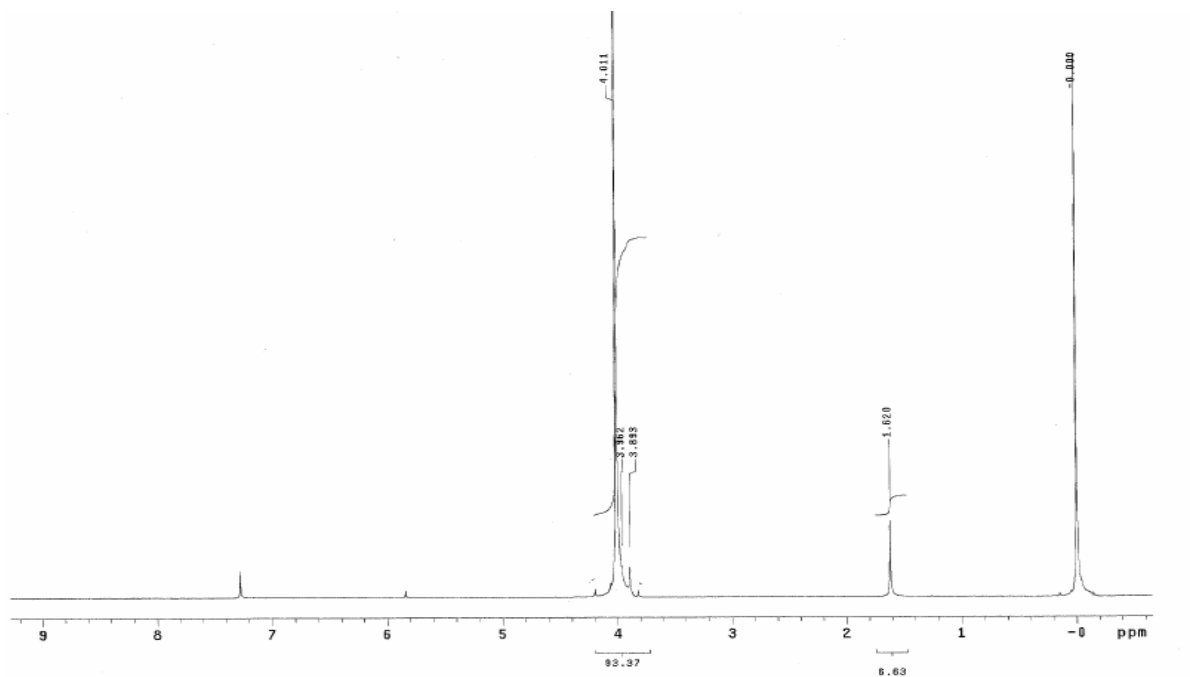
Espectro 2: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da hexabromoacetona



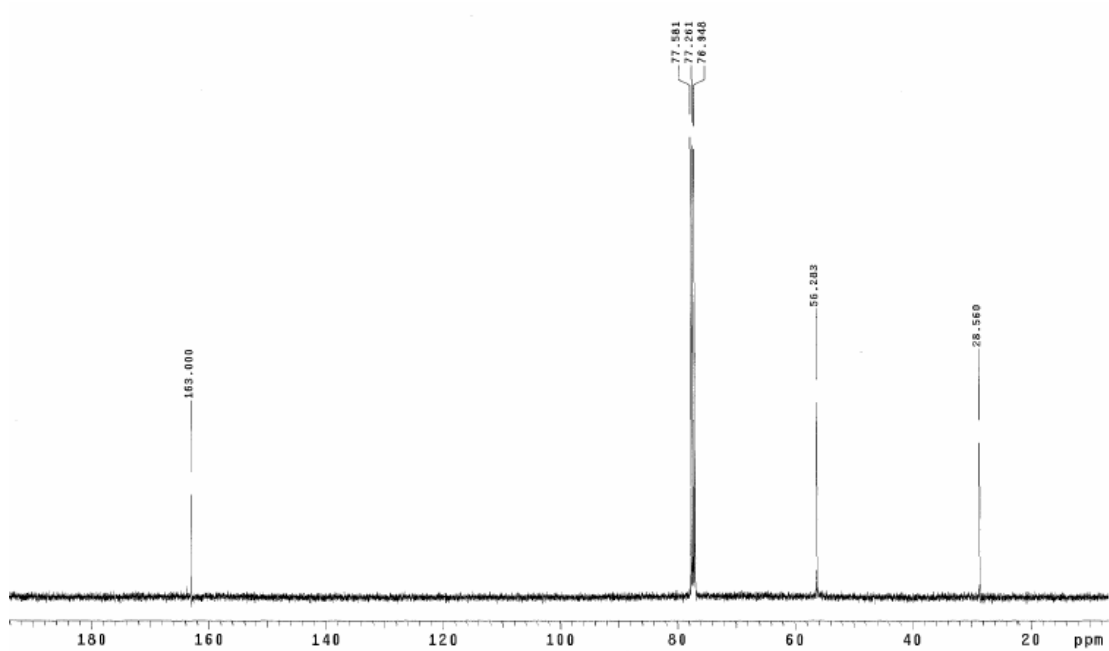
Espectro 3: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da hexabromoacetona



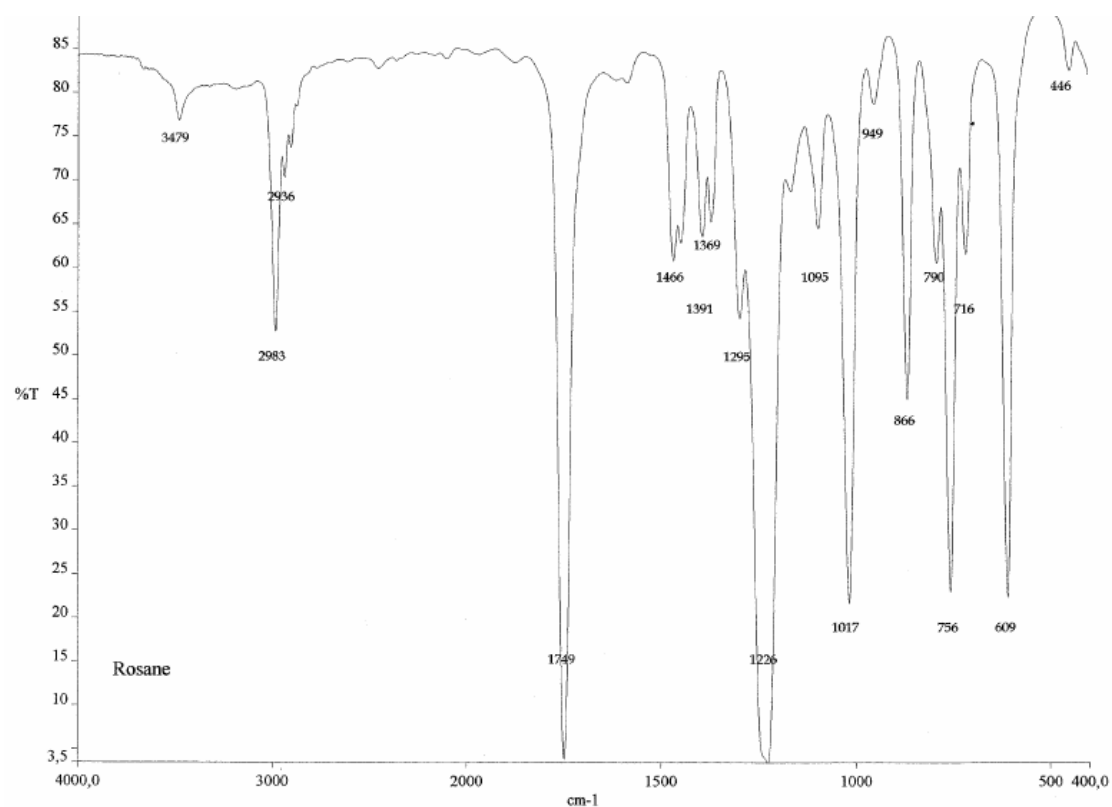
Espectro 4: Espectro de IV(pastilha de KBr) do tribromoacetato de metila.



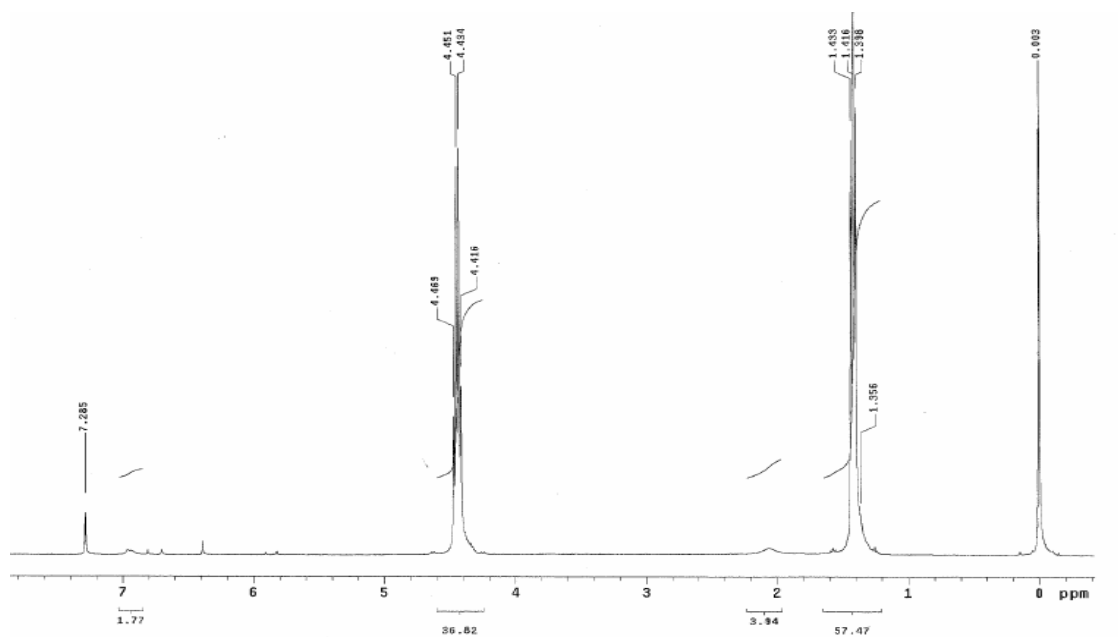
Espectro 5: Espectro de RMN ¹H (400 MHz em CDCl₃) do tribromoacetato de metila.



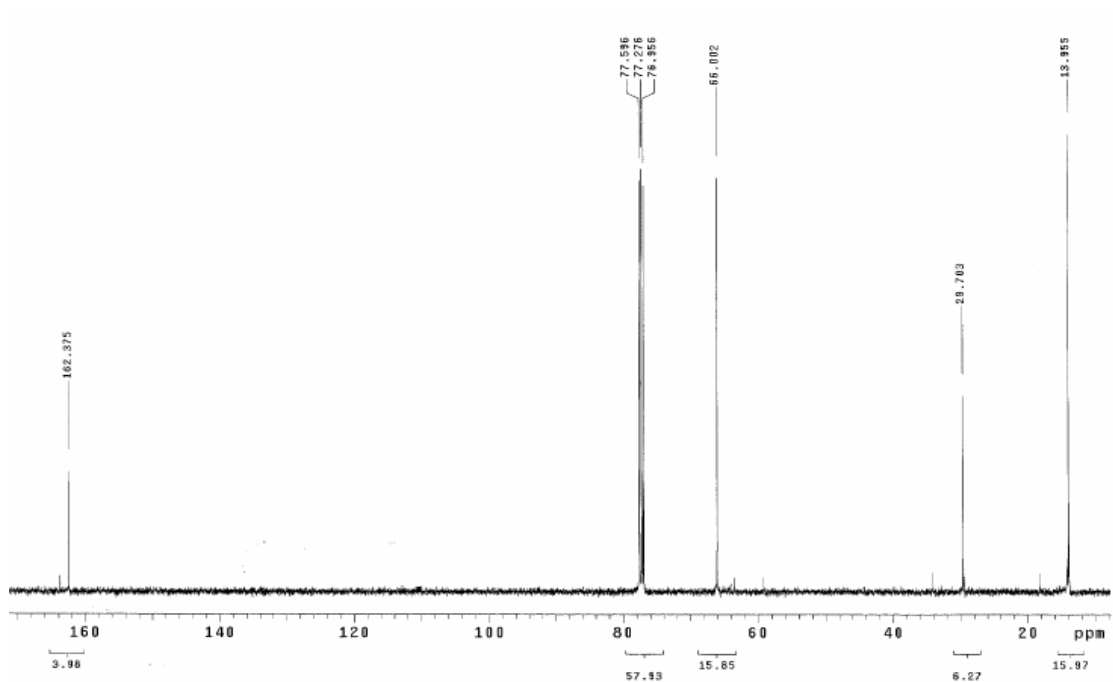
Espectro 6: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz em CDCl₃) do tribromoacetato de metila



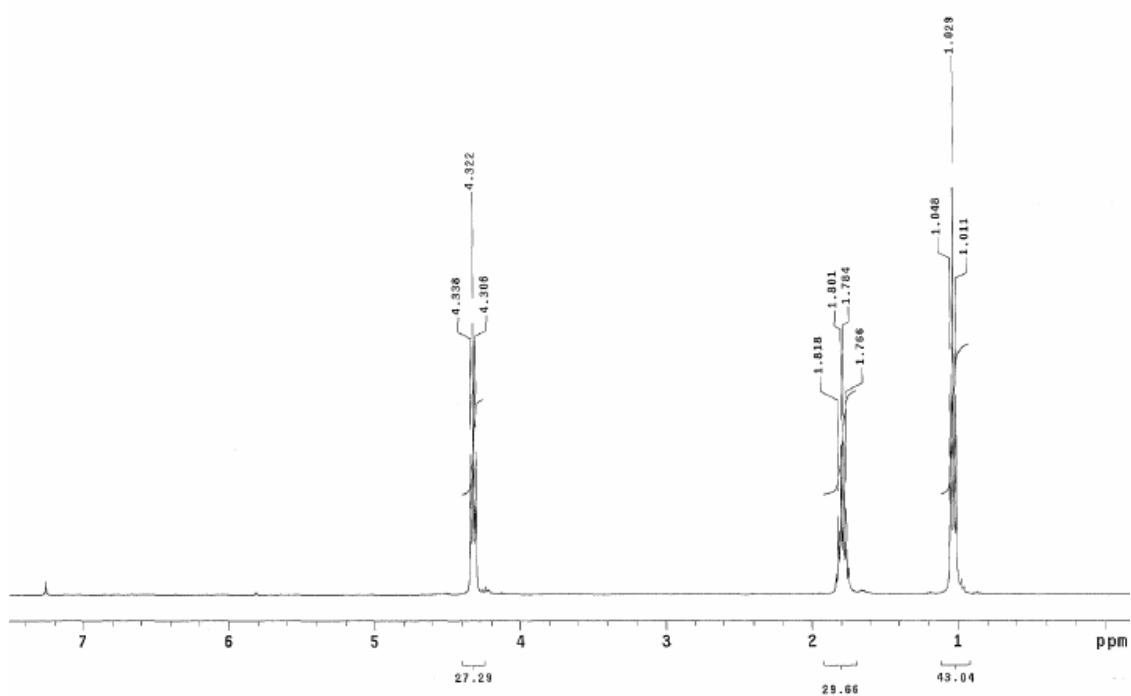
Espectro 7: Espectro de IV(pastilha de KBr) do tribromoacetato de etila.



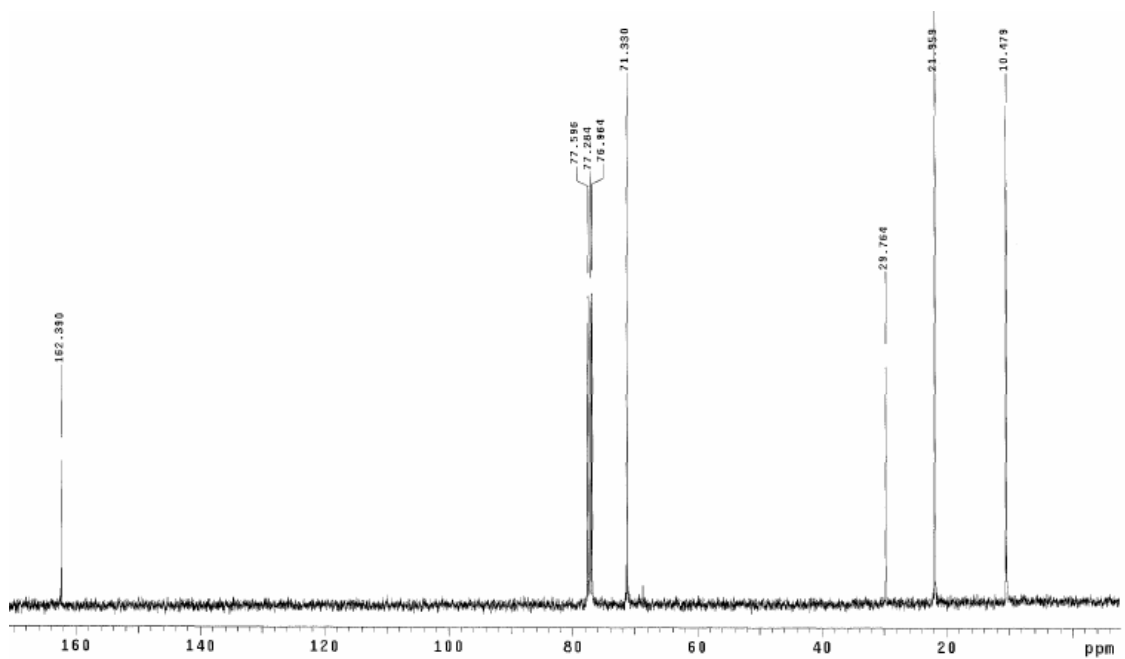
Espectro 8: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de etila.



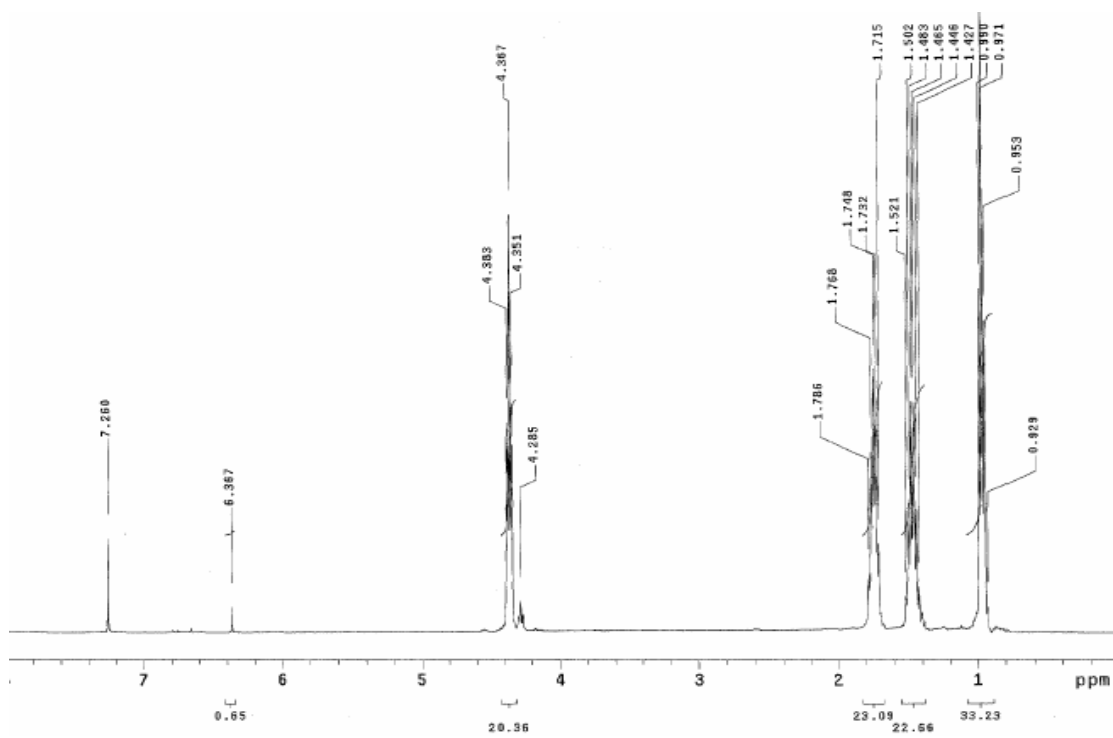
Espectro 9: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de etila



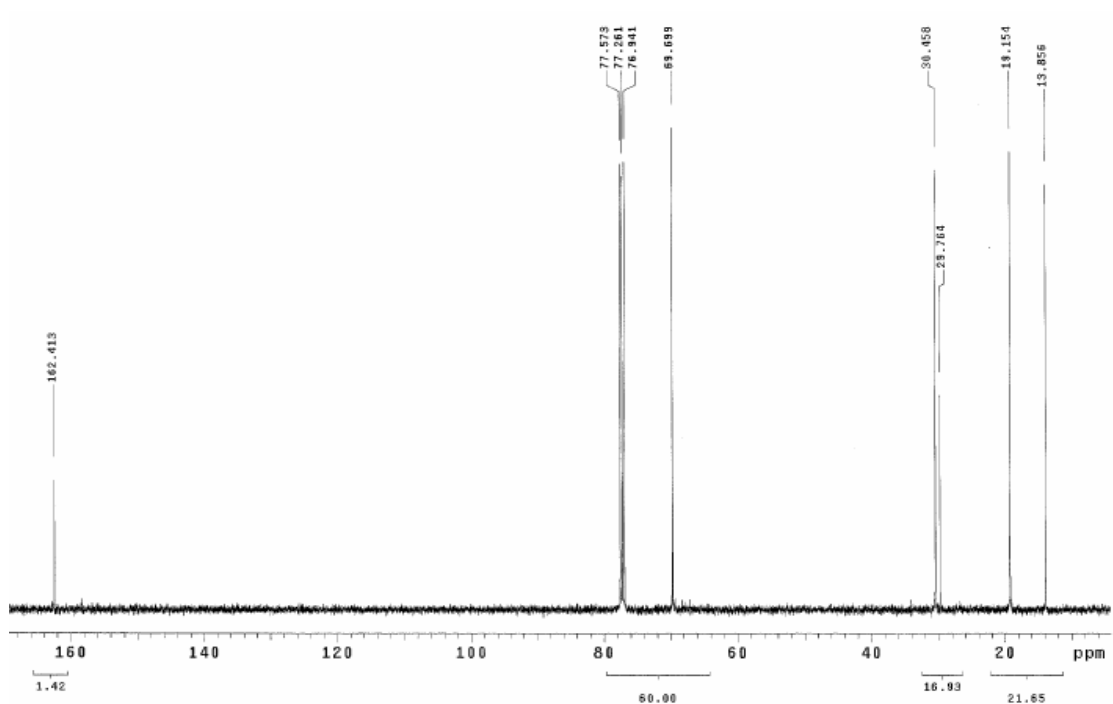
Espectro 10: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de propila.



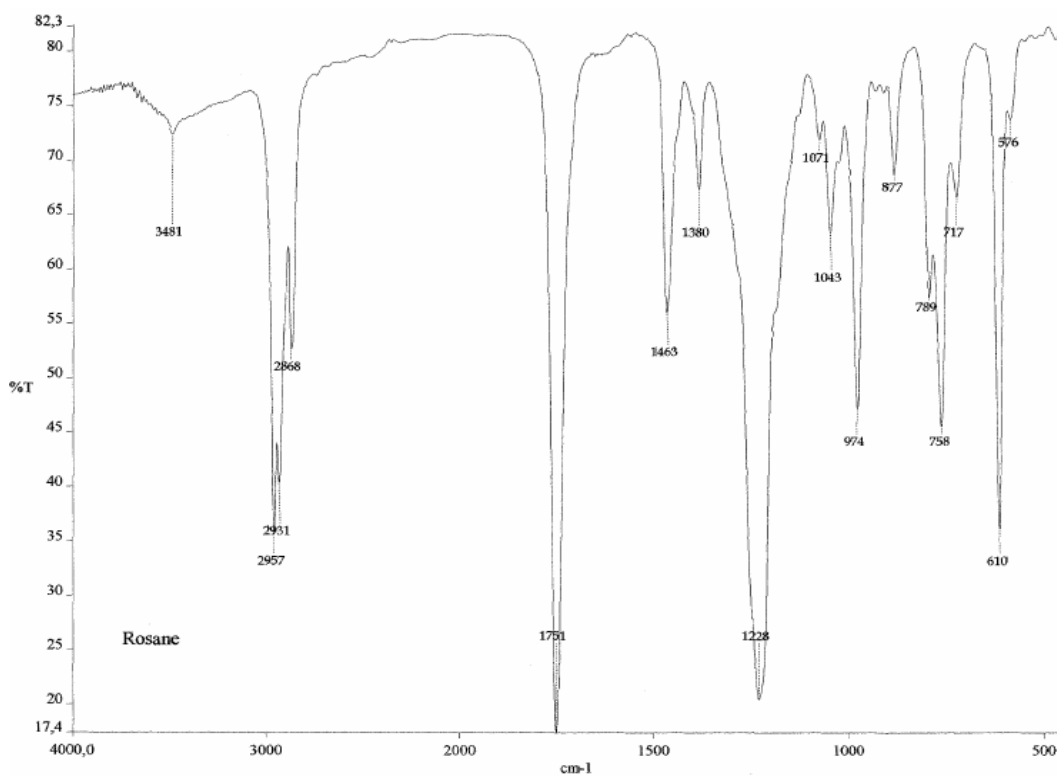
Espectro 11: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de propila



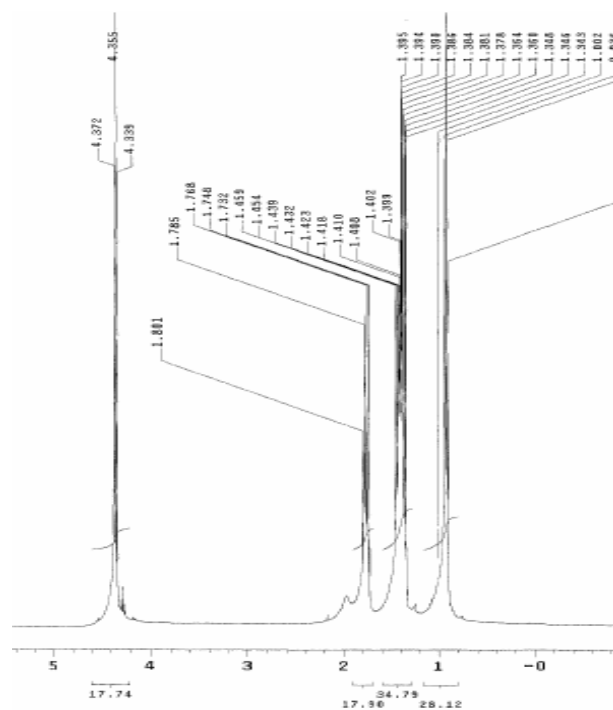
Espectro 12: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de butila



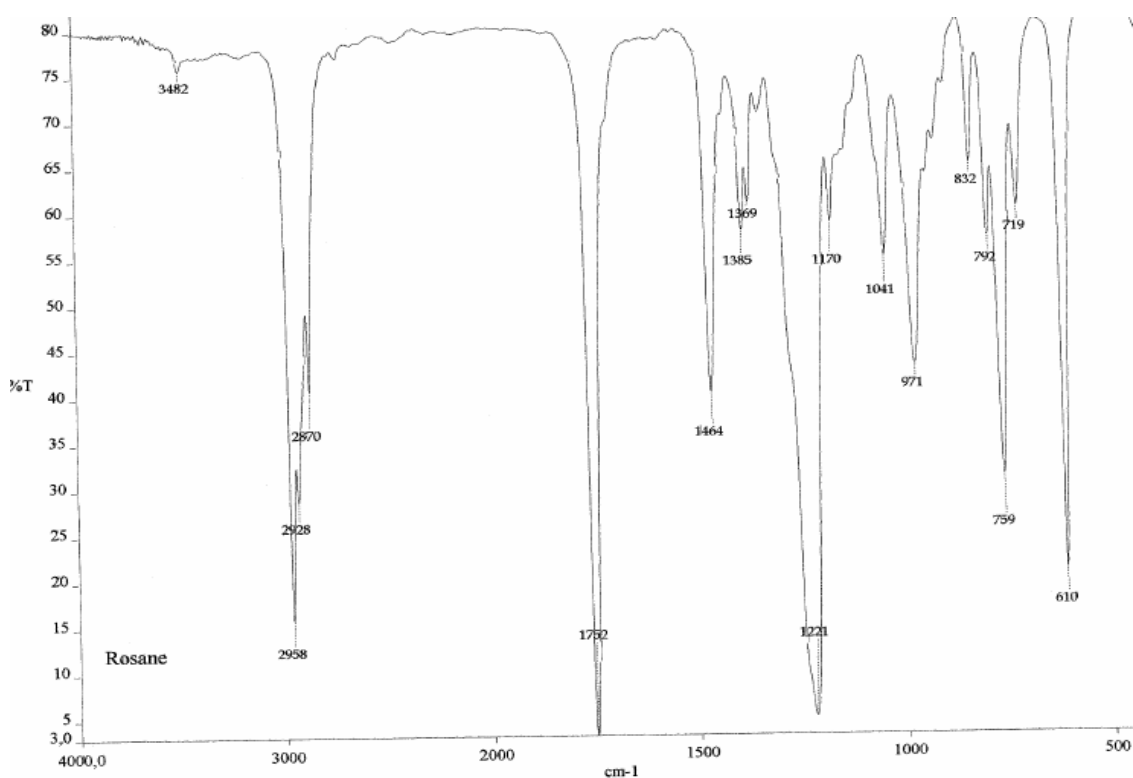
Espectro 13: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de butila



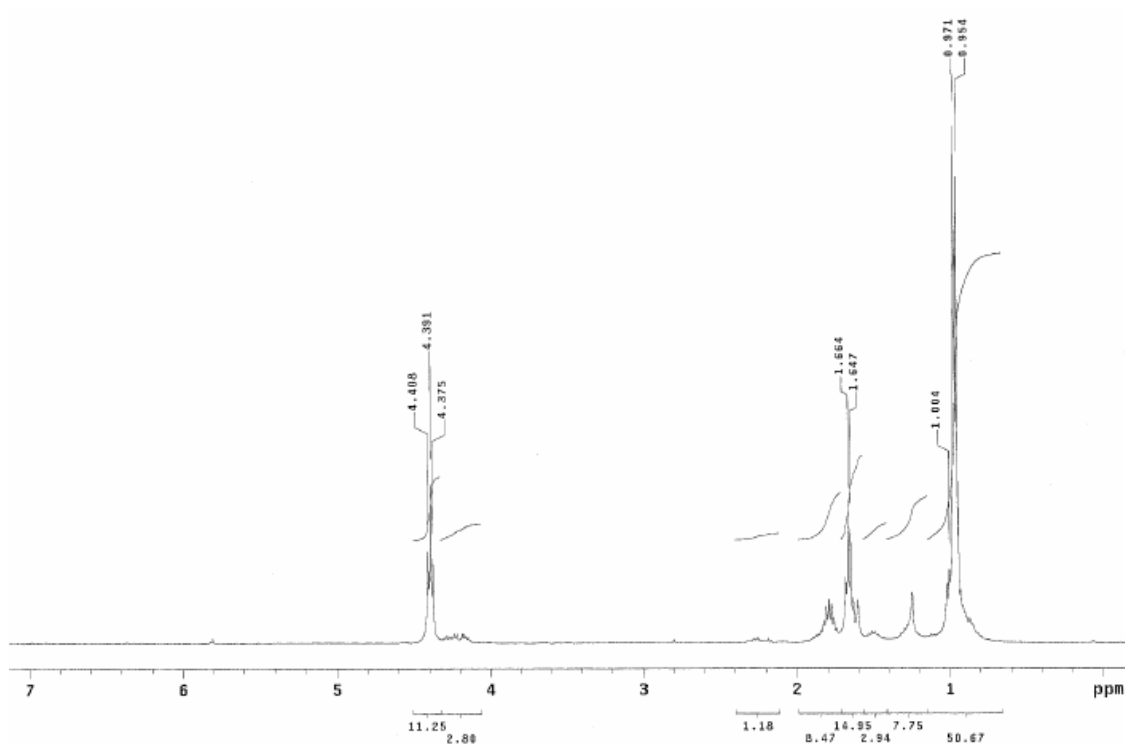
Espectro 14: Espectro de IV(pastilha de KBr) do tribromoacetato de *n*-pentila



Espectro 15: Região do espectro de RMN ^1H entre 0 e 5 (400 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de *n*-pentila.



Espectro 16: Espectro de IV(pastilha de KBr) do tribromoacetato de *iso*-amila



Espectro 17: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) do tribromoacetato de *iso*-amila.